

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



Дробышевская Оксана Игоревна

**Исследование спектрально-флуоресцентных
характеристик флуороновых красителей
в анионных обратных мицеллах**

Специальность:

1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: **Салецкий Александр Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Кулешова Анна Александровна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник центра гидрофизических исследований физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Пашенко Владимир Захарович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий сектором фотобиологии и биофотоники кафедры биофизики биологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Летута Сергей Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научной работе Оренбургского государственного университета

Брандт Николай Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Защита состоится «24» ноября 2022 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.6(МГУ.01.08) на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физическая аудитория имени Р.В. Хохлова.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119192, г. Москва, Ломоносовский пр-т, д. 27) и в сети Интернет: <https://istina.msu.ru/dissertations/496658630/>

Автореферат разослан «___» октября 2022 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.013.6(МГУ.01.08)
доктор физико-математических наук, доцент
kosareva@physics.msu.ru

 О.Г. Косарева

Общая характеристика работы

Актуальность работы и степень её проработки

Спектрально-люминесцентные методы широко применяются для мониторинга состояния клеток, белков, живых тканей и других биологических структур. Большую роль в таких исследованиях играет метод флуоресцентного зонда, в качестве которого используются молекулы красителей. Перспективными для этих целей являются флуороновые красители (флуоресцеин и его галогенпроизводные). Эти красители, будучи анионными при физиологических значениях рН (7,4), широко применяются в медицине, как в качестве контрастных веществ, так и в фотодинамической терапии [1]. Несмотря на то, что эти красители имеют спектральные характеристики, не совпадающие с областью терапевтического окна, они применяются для диагностики и лечения раковых опухолей на поверхности кожи, используются в клеточной биологии. Имея высокие квантовые выходы в триплетные состояния, эти красители становятся потенциальными сенсбилизаторами для нового направления фотодинамической терапии — антимикробной фотодинамической терапии [2]. Флуороновые красители уникальны в плане реализации последовательного замещения атомов водорода атомами галогенов. Такое галоген-замещение в структуре красителя флуоресцеина приводит к изменению электроотрицательности флуорофора за счет перераспределения частичных зарядов между атомами флуоресцентного зонда, что влияет на видоизменение электронной и пространственной структур, отображается на спектроскопических характеристиках, на гидрофильно-гидрофобных свойствах полученного ряда флуорофоров [3]. Кроме того, красители гомологичной серии производных флуоресцеина широко используются в качестве наномаркеров для исследования биологических объектов, в частности белков, методами рамановской спектроскопии [4], флуоресцентной спектроскопии [5] и, как обладающие высоким квантовым выходом фосфоресценции, спектроскопии триплетного зонда [6].

Исследования взаимодействия белок-краситель позволяют определять структурные изменения белка в окружающей среде. Большинство исследований *in vitro* посвящено изучению белков в сильно разбавленных буферных растворах [7], в то время как, биомолекулы функционируют в замкнутом пространстве биологической клетки (в замкнутом нанокружении). Поэтому для исследований, приближенных к реальным условиям, необходимо установление влияния пространственного ограничения на спектрально-люминесцентные характеристики как белков, так и красителей-зондов. Такое пространственное ограничение возможно осуществить в четырех различных модельных структурах: нанопорах, обратных мицеллах, органических растворителях и гидратных оболочках.

Наиболее перспективным является использование для этих целей наноструктур с «мягкими» стенками.

К таким структурам относятся обратные мицеллы, которые представляют собой наноразмерные частицы, состоящие из молекул поверхностно-активного вещества, которые собираются вокруг водного ядра, суспендированного в неполярном растворителе. Размер мицелл можно менять, изменяя соотношение воды и поверхностно-активного вещества. Эти системы привлекли большое внимание, поскольку они охватывают впечатляюще широкий спектр практических применений, наибольший прогресс при этом был достигнут в синтезе наночастиц [8] и в разработке передовых средств доставки лекарств [9].

В связи с вышеизложенным становится актуальным исследование спектрально-флуоресцентных характеристик флуороновых красителей в простых моделях клеток, которыми являются обратные мицеллы.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью работы является установление закономерностей фотофизических процессов в системах молекула флуоронового красителя-обратная мицелла, выявление особенностей образования ассоциатов молекул красителей в условиях пространственного внутримицеллярного ограничения, установление роли

галогензамещения и структуры мицелл в формировании флуоресцентных характеристик молекул красителей.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- измерить размеры обратных мицелл при внедрении в них молекул флуороновых красителей при различных степенях гидратации;
- исследовать спектрально-люминесцентные характеристики и определить времена вращательной корреляции молекул флуоресцеина в обратных мицеллах различного размера;
- изучить влияние галогензамещения в молекулах флуоресцеина и структуры обратных мицелл на изменение их дипольных моментов в возбужденных состояниях, на изменение среднего времени жизни и степени анизотропии флуоресценции;
- установить влияния тяжелого атома на время вращательной корреляции молекул красителей флуоресцеинового ряда для различных размеров и структур обратной мицеллы;
- определить эффективность процессов димеризации молекул флуоресцеиновых красителей в мицеллах АОТ, установить структуры димеров, влияние на процессы димеризации внутреннего тяжелого атома, величины заряда ионов красителей, влияние на эти процессы размеров и структуры обратных мицелл;
- установить термодинамические характеристики димеризации молекул флуороновых красителей в обратных мицеллах разного размера.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются флуороновые красители, выбор которых связан с последовательным замещением атомов водорода атомами галогенов (Br – у эозина, I – у эритрозина, I и Cl – у бенгальского розового), внедренные в обратные мицеллы АОТ при варьировании их степени гидратации и других параметров рассматриваемой системы.

Предметом исследования являются спектрально-люминесцентные характеристики флуороновых красителей в водно-мицеллярных растворах, влияние пространственного ограничения на эти характеристики и комплексообразование молекул красителей.

Методология исследования

В работе используется методология физической оптики и молекулярной спектроскопии. При выполнении диссертационной работы использованы современные оптические методы исследования сложных молекулярных и биологических систем, включая абсорбционную и флуоресцентную спектроскопию, кинетическую пикосекундную спектроскопию, корреляционную спектроскопию рассеянного света.

Научная новизна

- Впервые зафиксировано увеличение размеров обратных мицелл при внедрении в них молекул флуороновых красителей, обусловленное изменением электростатического взаимодействия между молекулами анионных красителей и гидратированными группами поверхностно активных веществ (ПАВ). Влияние «внутреннего» тяжелого атома на размер обратных мицелл связано с перераспределением зарядов между атомами в молекулах, приводящее к изменению этих взаимодействий.
- Впервые обнаружено изменение спектрально-флуоресцентных характеристик молекул флуороновых красителей в обратных мицеллах при увеличении их гидродинамических радиусов. В реорганизованных мицеллах увеличивается отношение дипольных моментов возбужденного и основного состояний молекул внедренных красителей.
- Впервые показано, что эффект «внутреннего» тяжелого атома в галогенпроизводных флуоресцеина, внедренных в обратные мицеллы, сказывается на времени вращательной корреляции молекул, которое уменьшается

для всех исследованных красителей с ростом гидродинамических радиусов мицелл и связано с уменьшением микровязкости водного пула мицеллы.

- Впервые установлено, что эффективность димеризации молекул флуороновых красителей в мицеллах АОТ увеличивается с ростом размера мицелл и зависит от массы внутреннего тяжелого атома и величины заряда ионов красителей. Показано, что реакции димеризации в исследованных системах зависят от энтальпии с энтальпийно-энтропийной компенсацией в димерных реакциях.

Практическая значимость

Полученные данные об эффективности связывания флуоресцентного красителя с обратными мицеллами позволяют создать простые модели клеток, которыми являются обратные мицеллы, оценить факторы, влияющие на неё, и в соответствии с полученной информацией модифицировать данный процесс.

Сведения об особенностях процессов димеризации молекул красителей, о влиянии локализации молекул в обратных мицеллах на эффективность димеризации и структуру димеров наномаркеров семейства флуоресцеина (флуоресцеина, эритрозина, эозина и бенгальского розового) представляют интерес не только для применения перечисленных красителей в качестве флуоресцентных зондов, но и содержат информацию о процессе комплексообразования молекул в ограниченных условиях, что значимо для фундаментальной фотохимии.

Положения, выносимые на защиту

- Увеличение размеров обратных мицелл при внедрении в них молекул флуороновых красителей обусловлено изменением электростатического взаимодействия между молекулами анионных красителей и гидратированными группами ПАВ. Влияние «внутреннего» тяжелого атома на размер обратных мицелл связано с перераспределением зарядов между атомами в

молекулах.

- Увеличение размеров и структурная реорганизация обратных мицелл при внедрении в них флуоресцеина инициирует рост доли анионной формы красителя и возрастание дипольного момента молекул в возбужденном состоянии, что сопровождается изменением его спектрально-люминесцентных свойств.
- Уменьшение времени вращательной корреляции молекул флуоресцеина с ростом гидродинамического радиуса обратной мицеллы R_h , указывает на увеличение микровязкости окружения красителя и объясняется локализацией молекул в области поверхностной воды мицеллы.
- С ростом размера обратных мицелл АОТ увеличивается подвижность молекул воды, ослабевают стерические ограничения молекул красителей, что сопровождается сокращением среднего времени возбужденных состояний и степени анизотропии флуоресценции галогенпроизводных флуоресцеина.
- Эффект «внутреннего» тяжелого атома в галогенпроизводных флуоресцеина, внедренных в обратные мицеллы сказывается на величине времени вращательной корреляции молекул, которое уменьшается для всех исследованных красителей с ростом R_h , что указывает на уменьшение микровязкости ограниченной водной среды внутри мицеллы.
- Эффективность димеризации молекул флуороновых красителей в мицеллах АОТ от их размеров обусловлена величиной массы внутреннего тяжелого атома (эффект «внутреннего» тяжелого атома) и величиной заряда ионов красителей (увеличение доли анионных форм молекул красителей). При этом структура димеров красителей практически не отличается.
- В водно-мицеллярных растворах красителей при всех значениях гидродинамического радиуса термодинамические параметры димеризации $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$. Реакции димеризации в мицеллах протекают с энтальпийно-эн-

тропийной компенсацией. Чем выше молекулярный вес галогена в молекуле красителя, тем эффективней увеличение ΔH способствует димерной стабильности.

Достоверность и обоснованность результатов

В экспериментальном исследовании использованы современные оптические приборы, откалиброванные согласно методикам изготовителя и протестированные на эталонных образцах. Для всех полученных величин произведена оценка погрешности. Эксперименты многократно выполнялись лично автором, результаты экспериментов повторялись. Результаты работы были подвергнуты обсуждению на международных конференциях и семинарах лаборатории.

Апробация работы

Результаты работы представлены на следующих конференциях: VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике (МИФИ), Москва, Россия (1-3 февраля, 2017); XXIV и XXV международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов», Москва, Россия (20 апреля, 2017; 10 апреля, 2018); “Week of Doctoral Students 2018”(WDS 2018), Прага, Чешская Республика (5-7 июня, 2018); “Week of Doctoral Students 2019”(WDS 2019), Прага, Чешская Республика (4-6 июня, 2019); XXIX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов», Москва, Россия (12 апреля, 2022).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 11 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих «Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова», и 5 публикациях в сборниках тезисов конференций. Список работ автора приведён в конце автореферата перед списком литературы.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично либо при его определяющем участии. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Объём диссертационной работы составляет 129 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков, 1 таблицу, 153 библиографических ссылки и 4 приложения.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приводится обзор литературы по теме диссертации. В параграфе 1.1 описано применение флуороновых красителей и их спектрально-люминесцентные характеристики. Параграф 1.2 посвящен применению и структуре нанореакторов на основе обратных мицелл. В параграфе 1.3 описаны спектрально-люминесцентные характеристики молекул красителей, помещенных в обратные мицеллы. Параграф 1.4 содержит описание ассоциации флуороновых красителей.

Вторая глава посвящена описанию методик получения исследуемых Водно-мицеллярных растворов красителей и использованных методов исследования. Описаны объекты исследования (АОТ, гептан, флуоресцеин, эритрозин, эозин, бенгальский розовый), метод исследования размеров частиц (динамическое рассеяние света), измерение спектров поглощения и флуоресцентных характеристик.

В третьей главе представлены результаты исследований спектральных, поляризационных и временных характеристик флуоресценции флуороновых (флуоресцеин (Ф), эозин (Э), эритрозин (ЭР), бенгальский розовый (БР)) красителей в обратных мицеллах.

Параграф 3.1 посвящен результатам исследования динамического рассеяния света водно-мицеллярными растворами красителей. Установлено, что гидродинамический радиус мицелл с молекулами красителей больше, чем для водных мицелл для всех значений ω_0 . При этом рост радиуса мицелл ΔR_h для различных молекул красителей различен (рис. 1). Такое изменение размеров обратных мицелл при внедрении в них молекул красителей объясняется электростатическим взаимодействием молекул ПАВ и красителя, связанным с перераспределением зарядов между атомами, изменением электронных и пространственных структур, обусловленным последовательным замещением атомов водорода атомами галогенов (бром, йод и хлор). В молекулах красителей происходит перераспределение зарядов между атомами, изменение электронных и пространственных структур.

Параграф 3.2 посвящен изучению спектрально-флуоресцентных характеристик водно-мицеллярных растворов молекул флуоресцеина (Ф). Установлено, что спектры поглощения и люминесценции состоят из двух полос, которые относятся к дианионной и анионной формам красителя. С ростом размеров обратных мицелл увеличивается доля анионных форм флуоресцеина в формировании молекулярных спектров красителя.

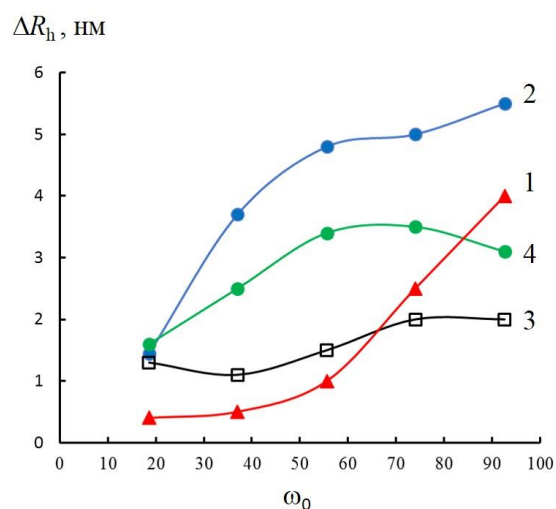


Рис. 1. Зависимости ΔR_h от ω_0 для мицелл, содержащих молекулы Э (1), ЭР (2), БР (3) и Ф (4). Концентрация красителей $C = 10^{-5}$ моль/л.

В мицеллярных растворах увеличение гидродинамического радиуса R_h сопровождается увеличением стоксового сдвига спектров, указывающим на отличие геометрии молекул красителя в возбужденном состоянии от геометрии молекул в основном состоянии. Показано, что с увеличением R_h наблюдается рост дипольного момента молекулы при возбуждении и увеличение среднего времени возбужденного состояния Φ . Увеличение размера обратных мицелл приводит к уменьшению эффекта геометрического ограничения молекул Φ сказывается на значениях степени анизотропии флуоресценции. Растущее значение анизотропии излучения при малых значениях R_h показывают, что микро-среда внутри водного пула обратной мицеллы сильно отличается от объемной воды. Вычислено время вращательной корреляции θ и обнаружено, что наблюдаемое в эксперименте уменьшение θ с ростом гидродинамического радиуса мицеллы связано с уменьшением микровязкости ограниченной водной среды внутри мицеллы. Это происходит при нахождении молекул Φ в области поверхностной воды.

Параграф 3.3 посвящен исследованию спектральных характеристик поглощения и флуоресценции молекул галогенпроизводных флуоресцеина в анионных обратных мицеллах. Измерены спектры поглощения и флуоресценции красителей в мицеллярных растворах для различных значений их гидродинамического радиуса R_h . Обнаружен сдвиг спектра поглощения в коротковолновую область и увеличение оптической плотности D с ростом R_h . При этом для Э и ЭР это увеличение значительное по сравнению с БР. Наблюдаемое красное смещение спектров поглощения может быть обусловлено двумя причинами: уменьшением полярности среды и процессами ассоциации молекул при локализации молекул красителей на границе мицелл.

Установлено, что с увеличением R_h наблюдается рост отношения дипольных моментов в возбужденном и основном состояниях μ_e/μ_g для Э и БР (рис. 2). Для ЭР происходит незначительное уменьшение μ_e/μ_g с ростом R_h . Такое изменение отношения μ_e/μ_g с увеличением размера мицелл, связано в первую очередь с изменением локализации молекул красителей в объеме обратной мицеллы.

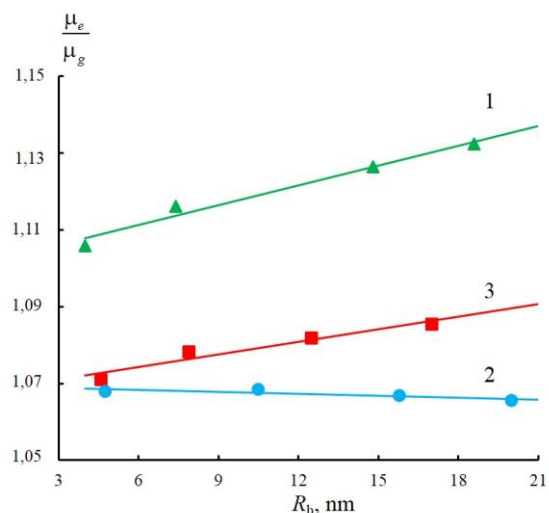


Рис. 2. Зависимости отношения $\frac{\mu_e}{\mu_g}$ от R_h для Э (1), ЭР (2) и БР (3).

Параграф 3.4 содержит описание фотофизических процессов в молекулах галогенпроизводных флуоресцеина в анионных обратных мицеллах.

Определены значения степени анизотропии флуоресценции r для молекул красителей в обратных мицеллах с различными R_h . Установлено, что для красителей с коротким временем жизни возбужденного состояния (ЭР и БР) r выше, чем для Э. При этом для всех исследованных мицеллярных систем с различными R_h степень анизотропии выше значений, полученных в водных растворах. Это указывает на то, что движение молекул исследованных красителей имеет больше ограничений в обратной мицелле, чем в чистой воде. Кроме того, большее значение r для малых R_h показывает, что микросреда внутри водного пула обратной мицеллы сильно отличается от объемной воды, при этом высокая вязкость наблюдается благодаря молекулам воды, которые прочно связаны с сульфонатной головной группой АОТ. Уменьшение степени анизотропии излучения с увеличением R_h указывает на то, что молекулы красителей имеют больше свободного движения, которое достигается изменением расположения молекул красителей внутри мицеллы- они удаляются от головной группы сурфактанта к связанной воде в обратной мицелле.

Обнаружено, что соотношение времен вращательной корреляции для исследованных красителей имеет следующий вид $\theta_E > \theta_{ER} > \theta_{BR}$, т.е. во времени вращательной корреляции сказывается «эффект тяжелого атома». С ростом R_h происходит уменьшение θ для всех трех исследованных красителей (рис. 3). При этом «скорость» уменьшения времени θ от увеличения размера (радиуса) мицеллы $d\theta = \frac{d\theta}{dR_h}$ имеет

следующие значения: $(d\theta)_E = 0,039$,

$(d\theta)_{ER} = 0,015$ и $(d\theta)_{BR} = 0,013$. В связи с

тем, что θ пропорционально вязкости η , наблюдаемое в эксперименте умень-

шение θ с ростом гидродинамического радиуса мицеллы связано с уменьшением микровязкости ограниченной водной среды внутри мицеллы. Это подтверждает, что молекулы красителей удаляются от гидратированных полярных групп ПАВ в мицелле.

В параграфе 3.5 описаны процессы димеризации молекул флуороновых красителей в мицеллярных структурах. Определены эффективности процессов ассоциации (димеризации) молекул красителей в мицеллах с различным R_h . установлено, что степень димеризации $(1-X)$ увеличивается с ростом R_h и для всех значений R_h увеличивается в ряду флуоресцеин — эозин — эритрозин — бенгальский розовый. Такое поведение связано с изменением вероятностей фотофизических процессов, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием в многоатомных молекулах.

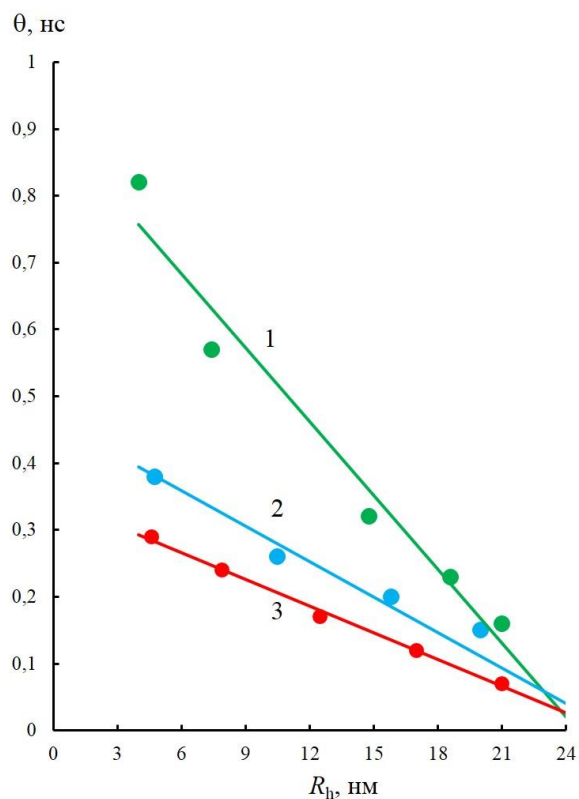


Рис. 3. Зависимости времени вращательной релаксации θ от гидродинамического радиуса R_h для Э (1), ЭР (2) и БР (3).

Вероятность процессов, сопряженных с влиянием спин-орбитальных взаимодействий, пропорциональна сумме квадратов констант спин-орбитальной связи атомов в молекуле. Оценена вероятность влияния внутренних тяжелых атомов исследованных красителей на процессы их димеризации.

Из экспериментально измеренных зависимостей константы димеризации от температуры были установлены ее термодинамические параметры. Наименьшее значение свободной энергии G формирования димеров в мицеллярных растворах наблюдается для Ф. Галогенозамещение в молекулах Ф вызывает увеличение G . При этом наибольшее значение G наблюдается для Э. Увеличение размеров (гидродинамического радиуса R_h) мицелл вызывает линейный рост ΔG с коэффициентами наклона уменьшающимися в ряду Э — ЭР — БР (бром-йод-йод+хлор) (рис. 4). В мицеллярных растворах исследованных красителей при всех значениях R_h $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, что означает, что реакции димеризации в исследованных системах зависят от энтальпии. Реакции димеризации этих красителей являются экзотермическими и характеризуются относительно большими отрицательными значениями ΔH . Полученная линейная зависимость между $T\Delta S$ и ΔH указывает на существование энтальпийно-энтропийной компенсации в димерных реакциях. Линейная корреляция, наблюдаемая между значениями $T\Delta S$ и ΔH , позволила установить, что чем выше молекулярный вес галогена в молекуле красителя, тем эффективней увеличение ΔH способствует димерной стабильности.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы.

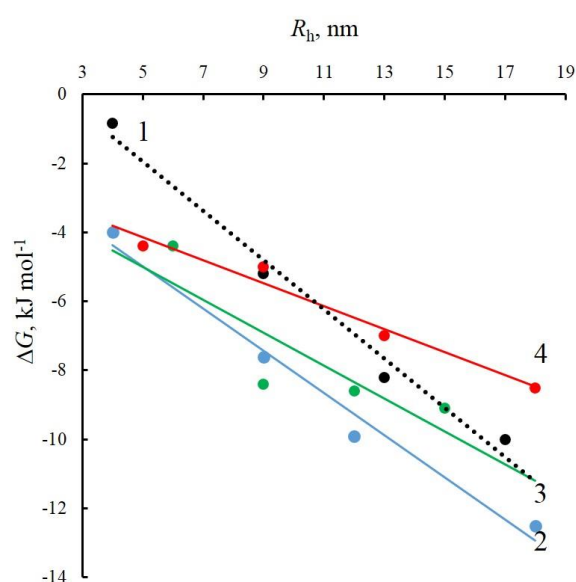


Рис. 4. Зависимости изменения свободной энергии ΔG в димере от гидродинамического радиуса мицелл для Ф (1), Э (2), ЭР (3) и БР (4).

Основные результаты и выводы

1. Исследовано динамическое рассеяние света водно-мицеллярными растворами красителей флуоресцеинового ряда. Установлено, что внедрение молекул красителя в обратные мицеллы вызывает увеличение их гидродинамических радиусов R_h с линейной зависимостью роста ΔR_h от степени гидратации ω_0 .
2. Показано, что увеличение размеров обратных мицелл при внедрении в них молекул флуороновых красителей обусловлено изменением электростатического взаимодействия между молекулами анионных красителей и гидратированными группами ПАВ. При этом влияние внутреннего «тяжелого атома» на размер обратных мицелл связано с перераспределением зарядов между атомами в молекулах, приводящим к изменению этих взаимодействий.
3. Измерены спектры поглощения и флуоресценции, определено среднее время жизни возбужденного состояния τ и степень анизотропии r для молекул флуоресцеина при различных значениях гидродинамического радиуса мицелл R_h . Установлено, что с ростом R_h доля анионной формы красителя в формировании спектров поглощения и флуоресценции увеличивается, при этом наблюдается рост дипольного момента молекул флуоресцеина в возбужденном состоянии.
4. Экспериментально установлено, что время вращательной корреляции θ молекул флуоресцеина уменьшается с ростом R_h , указывающее на уменьшение микровязкости среды, что объясняется локализацией молекул красителя в области поверхностной воды мицеллы.
5. Измерены спектрально – флуоресцентные характеристики молекул галогенпроизводных флуоресцеина в мицеллах для различных R_h . Установлено изменение этих характеристик: батохромный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции, возрастание стоксового сдвига спектров при увеличении R_h . Показано, что с ростом R_h наблюдается увеличение отношения дипольных моментов возбужденного и основного состояния.

6. Изучена кинетика и степень анизотропии флуоресценции исследованных молекул красителей в обратных мицеллах. Установлено уменьшение среднего времени возбужденного состояния $\langle \tau \rangle$ и степени анизотропии флуоресценции r с ростом R_h для Э, ЭР и БР, которое связано с ростом подвижности молекул воды и уменьшением эффекта геометрического ограничения молекул красителей.
7. Для галогенпроизводных молекул флуоресцеина в мицеллярных системах определено время вращательной корреляции θ , которое уменьшается для всех исследованных красителей с ростом R_h , что указывает на уменьшение микровязкости ограниченной водной среды внутри мицеллы. При этом $\theta_E > \theta_{ER} > \theta_{BR}$, т.е. во времени вращательной корреляции сказывается «эффект внутреннего тяжелого атома».
8. Исследованы процессы димеризации и ее термодинамические параметры флуороновых красителей в обратных мицеллах АОТ с различным гидродинамическим радиусом R_h . Измерены спектры поглощения димеров красителей и определены константы димеризации. Установлено, что увеличение интеркомбинационной конверсии из-за эффекта тяжелого атома приводит к увеличению степени димеризации для всех исследованных значений R_h .
9. Установлено, что структура димеров исследованных красителей не одинакова для различных R_h – отличаются углы α между молекулами красителей в димере. Наблюдается линейная зависимость α от R_h .
10. Из экспериментально измеренных зависимостей константы димеризации от температуры были установлены ее термодинамические параметры (потенциал Гиббса ΔG , энтальпия ΔH и энтропия ΔS) В мицеллярных растворах исследованных красителей для всех значениях R_h $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, указывающее на то, что реакции димеризации в исследованных системах управляется энтальпией. Установлено существование энтальпийно-энтропийной компенсации в димерных реакциях молекул исследованных красителей, при этом чем выше молекулярный вес галогена в молекуле красителя, тем эффективней увеличение ΔH способствует димерной стабильности.

Публикации автора по теме диссертации

- Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:*
- A1. **Волкова (Дробышевская) О.И.**, Баранов А.Н, Салецкий А.М. *Процессы ассоциации молекул эозина в обратных мицеллах // Журнал прикладной спектроскопии*, 2018, Т. 85, № 3, с. 373-376. **IF = 0,662 (РИНЦ)**
- A2. **Волкова (Дробышевская) О.И.**, Кулешова А.А, Корватовский Б.Н., Салецкий А.М. *Фотофизические процессы в молекулах галогенпроизводных флуоресцеина в анионных обратных мицеллах // Оптика и спектроскопия*, 2020, Т. 128, № 12, с. 1842-1848. **IF = 0,919 (РИНЦ)**
- A3. **Волкова (Дробышевская) О.И.**, Кулешова А.А, Салецкий А.М. *Спектрально-люминесцентные характеристики маркеров семейства флуоресцеина в обратных мицеллах разного размера // Журнал прикладной спектроскопии*, 2020, Т. 87, № 5, с. 802-807. **IF = 0,662 (РИНЦ)**
- A4. **Волкова (Дробышевская) О.И.**, Кулешова А.А, Салецкий А.М. *Влияние наноразмерных обратных мицелл на фотофизические свойства молекул флуоресцеина // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия*, 2020, № 12, с. 75-80. **IF = 0,306 (РИНЦ)**
- A5. Gorodnichev E.S., Kuleshova A.A., **Volkova (Drobyshevskaya) O.I.**, Saletsky A.M. *The binding of bovine serum albumin with dye molecules at different pH values. Fluorescence lifetime studies // Laser Physics*, 2021, Vol. 31, No. 6, P. 065601. **IF = 1,38 (WoS)**
- A6. **Volkova (Drobyshevskaya) O.I.**, Kuleshova A.A., Saletsky A.M. *Spectroscopy study of dimerization of fluorone dyes in AOT reverse micelles // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, Vol. 268, P. 120640. **IF = 4,098 (WoS)**

Публикации в сборниках и тезисы докладов:

- A7. **Volkova (Drobyshevskaya) O.I.,** Baranov A.N., Kuleshova A.A. Spectral Investigations of the Dye's Molecules Behavior in the Reverse Micelles Solutions // Faculty of mathematics and physics Charles University Czech Republic, 2019, Vol. 19, P. 45-48.
- A8. **Волкова (Дробышевская) О.И.** Изменение степени ассоциации красителей в обратных мицеллах АОТ в гептане // Сборник: VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике (МИФИ), Москва, Россия – 2017 – С. 420-421.
- A9. **Волкова (Дробышевская) О.И.** Исследование фотофизических процессов люминофор-обратная мицелла // Сборник: XXIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2017». Секция «Физика». Москва, Россия – 2017 – С. 425.
- A10. **Волкова (Дробышевская) О.И.** Исследование фотофизических процессов флуоресцентных наномаркеров в обратных мицеллярных системах // Сборник: XXV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2018». Секция «Физика». Москва, Россия – 2018 – С. 534-535.
- A11. **Волкова (Дробышевская) О.И.** Процессы ассоциации наномаркеров семейства флуоресцеина в растворах обратных мицелл // Сборник: XXIX международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2022». Секция «Физика». Москва, Россия – 2022.

Список литературы

1. Dhillonc S.K., Porter S. L., Rizk N., Sheng Y., McKaig Th., Burnett K., White B., Nesbitt H., Matin R. N., McHale A. P., Callan B., Callan J. F. Rose Bengal–Amphiphilic Peptide Conjugate for Enhanced Photodynamic Therapy of Malignant Melanoma // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, Vol. 63, No. 3, pp. 1328–1336.
2. Shitomi K., Miyaji H., Miyata S., Sugaya T., Ushijima N., Akasaka T., Kawasaki H. Photodynamic inactivation of oral bacteria with silver nanoclusters/rose bengal nanocomposite // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2020, Vol. 30, p. 101647.
3. Слюсарева Е.А. Фотоника флуороновых красителей в гомогенных и гетерогенных биомолекулярных средах // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Красноярск, 2014, 230 с.
4. Vlasova I. M., Saletsky A. M. Raman spectroscopy in investigations of secondary structure of human serum albumin at binding of nanomarkers of fluorescein family // *Laser Physics*, 2010, Vol. 20, No. 9, pp. 1844-1848.
5. Власова И.М., Власов А.А., Кулешова А.А., Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. Константы комплексообразования наномаркеров семейства флуоресцеина с бычьим сывороточным альбумином в водных растворах // *Журнал физической химии*, 2020, Т. 94, № 1, с. 114-120.
6. Мельников А.Г., Салецкий А.М., Кочубей В.И., Правдин А.Б., Курчатов И.С., Мельников Г.В. Триплет-триплетный перенос энергии между люминесцентными зондами, связанными с альбуминами // *Оптика и спектроскопия*, 2010, Т. 109, № 2, с. 1272-1277.
7. Кулешова А. А. Флуоресцентные характеристики наномаркеров семейства флуоресцеина в растворах сывороточных альбуминов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2016, 121 с.
8. Lone H., Radwan N.R.E., Aslam J., Akhter A. Concept of reverse micelle method for the synthesis of nano-structured materials // *Current Nanoscience*, 2019, Vol. 15, No. 2, pp. 129-136.
9. Singh P., Verma N.A. Review on impact of nanomicelle for ocular drug delivery system // *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2018, Vol. 9, No. 4, pp. 1397-1404.